



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07325426 A**(43) Date of publication of application: **12.12.95**

(51) Int. Cl.

**G03G 9/08**  
**G03G 9/113**(21) Application number: **06139584**(71) Applicant: **FUJI XEROX CO LTD**(22) Date of filing: **31.05.94**(72) Inventor: **SAITO SUSUMU****(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVELOPER****(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To ensure a high extent of electrostatic charge and to improve the environmental stability of electrostatic charge and the admixability of a toner by incorporating inorg. fine powder surface-treated with a silicon compd. having a perfluoroalkyl group into toner particles and using a resin coated carrier coated with fluoro-resin as a carrier.

**CONSTITUTION:** This electrophotographic developer contains negative charge toner particles consisting essentially of a bonding resin and a colorant and a

carrier. The toner particles contain inorg. fine powder surface-treated with a silicon compd. having a perfluoroalkyl group and the carrier is a resin coated carrier contg. fluoro-resin in the surface. The inorg. fine powder used as an additive is required to be surface-treated with the silicon compd. having a perfluoroalkyl group. By this surface treatment, the objective negative charge toner particles excellent in the extent of electrostatic charge, the environmental stability of electrostatic charge and admixability of a toner are obtd.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-325426

(43) 公開日 平成7年(1995)12月12日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/08 9/113				
			G 0 3 G 9/ 08	3 7 4 3 7 1 9/ 10 3 5 4
			審査請求 未請求	請求項の数 2 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平6-139584

(22) 出願日 平成6年(1994)5月31日

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂三丁目3番5号

(72) 発明者 斉藤 進

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ

ックス株式会社内

(74) 代理人 弁理士 渡部 剛

(54) 【発明の名称】 電子写真現像剤

(57) 【要約】

【目的】 高い帯電量を有し、帯電の環境安定性およびアドミックス性等に優れた電子写真現像剤を提供する。

【構成】 結着樹脂と着色剤よりなる負帯電性トナー粒子と、キャリアとを含有する電子写真現像剤であって、トナー粒子としてパーフルオロアルキル基を含有するケイ素化合物により表面処理された無機微粉末を含有したものを使用し、キャリアとして、表面にフッ素系樹脂を含有してなる樹脂被覆キャリアを使用したことを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂と着色剤よりなる負帯電性トナー粒子と、キャリアとを含有する電子写真現像剤において、該トナー粒子がパーフルオロアルキル基を含有するケイ素化合物により表面処理された無機微粉末を含有してなり、かつ該キャリアが表面にフッ素系樹脂を含有してなる樹脂被覆キャリアであることを特徴とする電子写真現像剤。

【請求項2】 樹脂被覆キャリアのフッ素量が全樹脂量に対して5～60重量%であることを特徴とする請求項1記載の電子写真現像剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真法、静電記録法において静電潜像のために使用される電子写真現像剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、電子写真感光層の上に形成された静電潜像を顕像化するのに用いられる電子写真用現像剤としては、ポリスチレン、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリエステル等の樹脂類に、カーボンブラック、フタロシアニンブルー等の顔料、または染料を着色剤として使用し、熔融混練後、粉碎して得られたトナーよりなる一成分現像剤、或いは、キャリアとして、平均粒径がトナーの粒径とほぼ同じか、ないしは500 $\mu$ mまでのガラスビーズ、鉄、ニッケル、フェライト等の粒子、或いはこれらに種々の樹脂を被覆したものに、トナーを混和させた二成分現像剤が一般に用いられている。しかしながら、これらの現像剤だけでは、保存性（耐ブロッキング性）、搬送性、現像性、転写性、帯電性等特性が十分でない。そのため、これらの特性の改善のため、トナーに添加剤を外添することがしばしば行われている。そして、添加剤としては、例えば疎水性シリカ等を代表とする疎水性微粉末（特開昭52-30437号公報）、シリカ微粒子に酸化アルミニウム（アルミナ）や酸化チタン（チタニア）微粒子等を混入したもの（特開昭60-238847号公報）、シランカップリング処理した後、更にシリコンオイル処理をし、疎水化を向上させたシリカ（特開昭63-139367号公報）等を用いたものが知られている。また、パーフルオロアルキル基を含有するケイ素化合物による表面処理をした金属酸化物微粉末を添加したトナー（特開平3-89358号公報および特開平3-93605号公報参照）が提案されており、これ等の公報には、パーフルオロアルキル基のために滑り性がよくなり、トナーの流動性がよくなることが開示されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、パーフルオロアルキル基を含有するケイ素化合物により表面処理された金属酸化物微粉末を用いた場合、キャリアに微

粉末が付着するという問題があり、耐久性、帯電性の点で悪影響を及ぼすという欠点があった。また、現在しばしば使用されているシリカ等の疎水性微粉末を添加すると、トナーの保存性、搬送性、現像性、転写性等は改善されるが、これらの改善に十分なだけの量を使用すると、トナーの帯電性に悪影響を及ぼすという問題がある。すなわち、帯電性に関しては、帯電性、帯電の速度、帯電量の分布、トナーアドミックス性、帯電の環境安定性等の諸要求を満足することが求められるが、シリカ等の疎水性微粉末を使用した場合には、帯電の速度、帯電量の分布、トナーアドミックス性および環境安定性に悪影響を及ぼす。一方、帯電の速度、帯電量の分布、トナーアドミックス性および環境安定性の改善をはかる目的で、シリカ微粒子にアルミナやチタニア微粒子等を混入することが提案されているが、この方法では、帯電量が非常に低くなるという問題があり、また、帯電性の上記諸要求を満足するための許容範囲が狭く、かつ改善効果も十分でなく、特に、帯電量の環境安定性が劣るという問題がある。本発明は、従来の技術における上記のような問題点を鑑みてなされたものである。したがって、本発明の目的は、高い帯電量を有し、帯電の環境安定性およびトナーアドミックス性等に優れた電子写真現像剤を提供することにある。

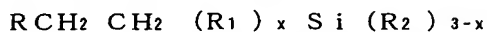
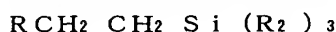
## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、従来の技術における前記の諸欠点を改善すべく種々研究、検討した結果、トナー粒子がパーフルオロアルキル基含有のケイ素化合物により表面処理した無機微粉末を含有し、かつキャリアがフッ素系樹脂により被膜されてなる樹脂被膜キャリアを使用することにより、上記目的が達成されることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明の電子写真用現像剤は、結着樹脂と着色剤よりなる負帯電性トナー粒子と、キャリアとを含有するものであって、該トナー粒子がパーフルオロアルキル基を含有するケイ素化合物により表面処理された無機微粉末を含有してなり、かつ該キャリアが表面にフッ素系樹脂を含有してなる樹脂被覆キャリアであることを特徴とする。

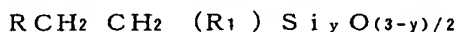
【0005】以下、本発明について詳細に説明する。本発明において、添加剤として使用される無機微粉末は、パーフルオロアルキル基を含有するケイ素化合物により表面処理されていなければならない。この表面処理により、帯電量、帯電の環境安定性、トナーアドミックス性等に優れた負帯電性トナー粒子が得られ、特に帯電の環境安定性が著しく改善される。本発明に用いられる無機微粉末としては、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZnO等が挙げられるが、特にこれらに制限されるものではない。これ等無機微粉末は、平均粒径5～80nmの範囲のものが好ましく使用される。

【0006】本発明において無機微粉末の表面処理に使

用される表面処理剤としては、下記式



(式中、 $x$  は 1 または 2 の整数、 $R$  は炭素数 1 ないし 15 のパーフルオロアルキル基、 $R_1$  は 1 価の炭化水素基、 $R_2$  は塩素原子またはメトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基を表す。) で示されるアルコキシランおよびクロロシラン化合物、および、下記式



(式中、 $y$  は 0 ~ 2 の整数、 $R$  は炭素数 1 以上のパーフルオロアルキル基、 $R_1$  は 1 価の炭化水素基を表す。) で示されるシロキサン化合物から選ばれる化合物が挙げられ、これらの 1 種または 2 種の混合物として用いることができる。具体的には、 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$  等のアルコキシシラン、信越化学社製の X-22-819、X-22-820、X-22-821、X-22-822、FL-100、東レダウ・コーニング・シリコン社製の FS1265 等のフッ素変性シリコンオイル等が挙げられるが、 $R$  が炭素数 1 ~ 12 程度のパーフルオロアルキル基を有するものが、無機微粉末との混合が容易であり、均一な表面処理が可能であるので、好ましい。これ等表面処理剤による表面処理量は、無機微粉末に対して 1 ~ 40 重量%、好ましくは 5 ~ 20 重量%である。

【0007】本発明において上記無機微粉末が添加されるトナー粒子は、少なくとも着色剤と結着樹脂とよりなる公知のものが使用される。トナーの結着樹脂としては、スチレン、クロロスチレン等のスチレン類、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブレン等のモノオレフィン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酢酸ビニル等のビニルエステル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ドデシル等の  $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類の単独重合体或いは共重合体を例示することができ、特に代表的な結着樹脂としては、ポリスチレン、スチレン-アクリル酸アルキル共重合体、スチレン-メタクリル酸アルキル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレンを挙げることができる。更に、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリアミド、変性ロジン、パラフィン、ワックス類を挙げることができる。

この中でも、特に、ポリエステルを結着樹脂とした場合に有効である。例えば、ビスフェノール A と多価芳香族カルボン酸とを主単量体成分とする重縮合物よりなる線状ポリエステル樹脂が好ましく使用される。

【0008】上記ポリエステルは、多価アルコールと多塩基性カルボン酸との反応によって製造することができる。ポリエステルの構成する多価アルコールとして、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール等のジオール類、ビスフェノール A、水素添加ビスフェノール A、ポリオキシエチレン化ビスフェノール A、ポリオキシプロピレン化ビスフェノール A 等のビスフェノール A アルキレンオキサイド付加物、その他の 2 価のアルコールを挙げることができるが、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼン、その他の多価アルコールも使用することができる。また、多塩基性カルボン酸としては、例えばマレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、マロン酸類或いはアルキルコハク酸、これらの酸無水物、アルキルエステル、その他の 2 塩基性カルボン酸を挙げることができる。

【0009】上記ポリエステルのテトラヒドロフラン不溶分が発生しない程度に非線状化するために、3 価以上の多価アルコールおよび/または 3 塩基性以上の多塩基性カルボン酸を加えることができる。3 価以上の多価アルコールの例としては、例えばソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントラオール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペントントリオール、グリセリン、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼン、その他を挙げることができる。3 塩基性以上の多塩基性カルボン酸としては、例えば 1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、その他を挙げることができる。また、これ等ポリエステルとして、軟化点 90 ~ 150 °C、ガラス転移点 50 ~ 70 °C、数平均分子量 2000 ~ 6000、重量平均分子量 8000 ~ 150000、酸価 5 ~ 30、水酸基価 5 ~ 40 を示す樹脂が特に好ましく使用できる。

【0010】ポリエステルのトナー粒子の結着樹脂として用いた場合、ポリエステル自体が負帯電性を有しているため、帯電性制御剤を用いないか、或いは少量の使用で負帯電性が得られるという利点がある。また、一般

に、ポリエステルを用いた場合には、帯電の環境依存性、つまり高温高湿下および低温低湿下での帯電量の差が大きいという欠点を有しており、特にカーボンブラック以外の顔料をトナーの着色剤として用いた場合に顕著であり、また、この帯電の温度湿度変化は、ポリエステルの帯電制御剤を添加しても改良することはできないが、本発明によれば、ポリエステルを使用した場合における上記のような欠点が解消される。その詳しいメカニズムは明らかでないが、ポリエステルの負帯電性は、ポリエステルの有する極性基であるカルボキシル基、或いはエステル結合に依存していると考えられるが、これらの極性基の帯電性は温度湿度の変化の影響を受けやすいため、トナー化した場合にも、その帯電性が温度湿度の変化の影響を受けるものと考えられるが、トナー粒子に、パーフルオロアルキル基含有のケイ素化合物により表面処理した無機微粉末を添加することにより、極性基の帯電性が温度湿度の変化の影響を受け難くなるためと推測される。本発明によれば、トナー粒子に、パーフルオロアルキル基含有のケイ素化合物により表面処理した無機微粉末を添加することにより、高温高湿において、現像に必要なトナーの帯電量を維持しつつ、トナー粒子表面の電荷の均一性、トナー粒子間の電荷交換性を速めて、帯電の立上りを改善し、電荷の分布をシャープにすることができ、結果的に帯電量の環境依存性を大幅に改善することができる。

【0011】また、トナー粒子の着色剤としては、カーボンブラック、ニグロシン、アニリンブルー、カルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュボンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロリド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーン・オキサレート、ランプブラック、ローズベンガル、C. I. ピグメント・レッド48:1、C. I. ピグメント・レッド122、C. I. ピグメント・レッド57:1、C. I. ピグメント・イエロー97、C. I. ピグメント・イエロー12、C. I. ピグメント・ブルー15:1、C. I. ピグメント・ブルー15:3等を代表的なものとして例示することができる。

【0012】これらトナー粒子には、所望により公知の帯電制御剤、定着助剤等の添加剤を含有させてもよい。本発明において、トナー粒子は、約30 $\mu$ mより小さく、好ましくは5~20 $\mu$ mの平均粒径を有するものを用いることができる。

【0013】本発明において、上記トナー粒子に上記表面処理された無機微粉末が配合される。表面処理された無機微粉末の配合量は、トナー粒子に対して0.5~3重量%、より好ましくは0.5~2重量%の範囲に設定される。また、本発明においては、上記表面処理された無機微粉末と共に、他のシリカ、アルミナ等の添加剤を併用してもよい。上記表面処理された無機微粉末をトナー粒子表面に付着させるには、公知の手段、例えば高速

混合機によって行うことができる。具体的には、ヘンシェルミキサーやV型ブレンダー等を挙げることができる。

【0014】本発明の電子写真現像剤を構成するキャリアは、表面にフッ素系樹脂を含有する樹脂被膜キャリアであって、フッ素系樹脂を含む樹脂混合物でキャリア芯材を被覆することによって得られる。キャリアの被膜用樹脂であるフッ素系樹脂としては、特に制限されないが、例えば、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリトリフルオロエチレン、ポリトリフルオロクロロエチレン等のハロフルオロポリマー、ポリテトラフルオロエチレン、ポリパーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデンとアクリル単量体との共重合体、フッ化ビニリデンとトリフルオロクロロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、フッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンとの共重合体、フッ化ビニルとフッ化ビニリデンとの共重合体、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、パーフルオロオクチルメタクリレートとメタクリル酸メチルエステルとの共重合体、トリフルオロオクチルメタクリレートとメチルメタクリレートとの共重合体、テトラフルオロエチレンとフッ化ビニリデンおよび非フッ素化単量体のターポリマーのようなフルオロターポリマー等が好ましく用いられる。

【0015】一方、上記フッ素系樹脂は、第2の樹脂である他の樹脂と混合して使用することができるが、第2の樹脂としては、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、シリコン系樹脂等があげられる。これ等は単独或いは2種以上組み合わせて用いることができるが、キャリアへの成膜性や接着性等の点でスチレン-アクリル系樹脂が好ましい。また、この被覆樹脂全量に対して、フッ素量は5~60重量%の範囲が好ましく用いられる。殊に好ましくは、5~30重量%、特に8~20重量%の範囲が好ましい。フッ素量が5重量%未満では、微粉末の付着を十分に防止できない場合が生じる。また、60重量%を越えると、トナーへの負電荷の付与能力が低下する場合がある。上記被膜樹脂の被膜量は、一般に第2の樹脂を含めた総量で、キャリア芯材に対して0.1~10重量%、好ましくは0.4~5重量%がよい。

【0016】上記キャリア芯材への被膜樹脂の被膜方法としては、該樹脂を溶剤中に溶解もしくは懸濁させて芯材表面に塗布し、上記樹脂を付着される方法が好ましい。被膜層形成用塗布液に使用する溶剤は、上記樹脂混合物を溶解もしくは懸濁させるものであれば、特に制限はなく、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類等が使用できる。キャリア芯材としては、鉄粉、フェライト等公知のものが使用できる。本発明の電子写真現像剤は、上

記トナー粒子とキャリアとを組合せて構成されるが、その混合比率は適宜設定することができ、一般にキャリア100重量部に対して、トナー粒子3~10重量部の比率で混合される。

#### 【0017】

【作用】本発明の電子写真現像剤は、添加剤として、パーフルオロアルキル基を含有するケイ素化合物により表面処理された無機微粉末を使用するが、この表面処理により、帯電量、帯電の環境安定性、トナーアドミックス性等に優れた負帯電性トナー粒子が得られ、特に帯電の環境安定性が著しく改善される。その理由は定かではないが、表面処理層において、C-F結合距離がC-H結合距離に比べて長いことに起因すると推定される。帯電の環境安定性には、特に湿度の影響が大きく、つまり、大気中の水分が無機微粉末表面に存在するかが重要であり、これによって接触帯電後の電荷漏洩の程度が変化する。例えば、高温下では電荷の漏洩が大きく帯電量が低くなり、低温下では逆に帯電量が高くなる。本発明においては、無機微粉末表面に存在する表面処理層にはパーフルオロアルキル基が存在しており、C-F結合距離がC-H結合距離に比べて長いので、水分の遮蔽効果が高く、水分の影響、つまり湿度の影響を受けにくくなるものと思われる。一方、上記の無機微粉末を、本発明における以外のキャリアを使用して、上記のトナー粒子と組み合わせて現像剤とし、繰り返し使用テストをすると、トナー帯電量の低下が比較的早期に確認されるが、これは、トナー表面に添加された無機微粉末が、比較的速くキャリア表面に移行して、キャリアを汚染するために負電荷の付与能力が低下したためである。無機微粉末表面がパーフルオロアルキル基含有のケイ素化合物で処理してあると、この無機微粉末の表面エネルギーが低

\*く、トナー表面から離れるのが容易なことに起因すると推定される。ところが、上記の無機微粉末が添加されたトナー粒子に、キャリアとして、表面にフッ素系樹脂を含有する樹脂被膜キャリアが組合せて使用すると、無機微粉末がキャリアに付着するのが防止され、繰り返し使用に際して、トナー帯電量の低下が生じ難くなる。すなわち、表面にフッ素系樹脂を含有する樹脂被膜キャリアは、その表面が低表面エネルギーを有しているため、汚染が防止されるようになるのである。

#### 10 【0018】

##### 【実施例】

##### 実施例1

##### (無機微粉末の製造)

##### 無機微粉末a

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  2.0gを、メタノール95部と水5部よりなる混合溶媒に溶解した後、平均粒径16nmのシリカ(A130、日本アエロジル社製)10gを加え、超音波分散してシリカ粒子表面を表面処理して、表面にパーフルオ

20

##### 無機微粉末b

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$  1.5gを、メタノール95部と水5部よりなる混合溶媒に溶解した後、平均粒径16nmのシリカ(A130、日本アエロジル社製)微粉末10gを加え、超音波分散してシリカ粒子表面にパーフルオアルキル基を形成させた。以下、添加剤aと同様に処理して無機微粉末bを得た。

30

#### \* 【0019】 (トナー粒子の製造)

##### トナーA

スチレン-n-ブチルメタクリレート共重合体

( $T_g=65^\circ\text{C}$ ,  $M_n=15000$ ,  $M_w=35000$ ) 100重量部

マゼンタ顔料(C. I. ピグメント・レッド57) 4重量部

上記混合物をエクストルーダーで混練し、ジェットミルで粉砕した後、風力式分級機で分散して、 $d_{50}=7\mu\text{m}$ ※

※のマゼンタトナー粒子を得た。

##### トナーB

線状ポリエステル樹脂

100重量部

(テレフタル酸/ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物/シクロヘキサンジメタノールから得られた線状ポリエステル;  $T_g=62^\circ\text{C}$ ,  $M_n=4000$ ,  $M_w=35000$ 、酸価=12、水酸価=25)

マゼンタ顔料(C. I. ピグメント・レッド57) 4重量部

上記混合物をエクストルーダーで混練し、ジェットミルで粉砕した後、風力式分級機で分散して、 $d_{50}=7\mu\text{m}$ のマゼンタトナー粒子を得た。

#### 【0020】 (樹脂被膜キャリアの製造)

##### キャリアA

ジメチルアミノエチルメタクリレート(以下、DMAEMという)99重量部と、グリシジルメタクリレート1

50

重量部とをトルエン中で重合して、分子量3000のDMAEM重合体を得た。このDMAEM重合体にスチレンおよびメチルメタクリレートを添加してグラフト重合させ、ブロック共重合体を得た。このブロック共重合体の分子量は、 $M_n=2$ 万、 $M_w=10$ 万であった。パーフルオロオクチルメタクリレートとメチルメタクリレートとの共重合体(共重合比(重量)40/60、総研化

学社製) (分子量 $M_n=2$ 万、 $M_w=5$ 万) と、上記のブロック共重合体とをトルエンに50/50の割合で混合して溶解し、被膜層形成用塗布液を調製した。キャリア芯材として、平均粒径 $50\mu m$ のフェライトキャリア粒子(F-300、パウダーテック社製)を用い、このキャリア芯材100重量部に対して、樹脂被膜量が0.6重量部になるように、キャリア芯材を被膜層形成用塗布液に添加して、樹脂被膜キャリア(キャリアA)を得た。このときフッ素量は13重量%であった。

キャリアB

キャリアAの製造において、パーフルオロオクチルメタクリレートとメチルメタクリレートとの共重合体をパーフルオロヘキシルメタクリレートとメチルメタクリレートとの共重合体に代えた以外は、同様に作製し、キャリアBを得た。このときのフッ素量は12重量%であった。

【0021】(トナー組成物の製造)

トナー組成物1および2

トナーA100重量部に、無機微粉末aまたはbをそれぞれ1.0重量部加え、高速混合機によって混合し、トナー組成物1および2を得た。

トナー組成物3および4

トナーB100重量部に、無機微粉末aまたはbをそれぞれ1.0重量部加え、高速混合機によって混合し、トナー組成物3および4を得た。

トナー組成物5

トナーB100重量部に、無機微粉末aを0.8重量部、シリカ微粉末(R972、日本アエロジル社製)0.4部を加え、高速混合機によって混合し、トナー組成物5を得た。

【0022】(現像剤の調製) 上記のトナー組成物1~5と、キャリアA、Bを用い、キャリア100重量部に対して、上記各トナー組成物6重量部を添加し、タンブラーシェーカーミキサーで混合し、評価のための現像剤とした。

【0023】これらの現像剤を使用して、電子写真複写機(A-Color630、富士ゼロックス社製)によってコピーテストを行い、高温高湿(30℃、85%RH)及び低温低湿(10℃、15%RH)の環境下における帯電量、電荷分布及び逆極性トナー量を測定した。なお、帯電量は、CSG(チャージ・スペクトログラフ法)の画像解析による値であり、電荷分布は、電荷分布の累積積算の20%帯電量 $Q(20)$ と80%帯電量 $Q(80)$ の差を50%帯電量 $Q(50)$ で割った値、即ち、 $[Q(80)-Q(20)]/Q(50)$ で定義される。得られた結果を後記表1に示す。本発明のトナー組成物とキャリアを使用した場合は、低温低湿および高温高湿においても、帯電量が殆ど変化しなく、また、帯電量の分布も非常にシャープであった。これらのトナー組成物を用いて10000枚のコピーテストを行ったと

ころ、総じて環境の変動による画像濃度の変動や地汚れがなく、安定な画像が得られた。その結果を表2に示す。

【0024】比較例1

(無機微粉末の製造)

無機微粉末c

無機微粉末aにおける $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(OCCH_3)_3$ を、 $CH_3(CH_2)_7Si(OCCH_3)_3$ に代えた以外は、実施例1の無機微粉末aの製造条件と同一の条件で処理して、無機微粉末cを得た。

(トナー組成物の製造)

トナー組成物6および7

実施例1のトナーAおよびBに、無機微粉末cをそれぞれ1.0重量部添加し、高速混合して、トナー組成物6および7を得た。

トナー組成物8

実施例1のトナーBに、疎水性シリカ微粉末(R972、日本アエロジル社製)1.0重量部添加し、高速混合して、トナー組成物8を得た。これらのトナー組成物と実施例1と同様のキャリアを用い、実施例1と同様に評価を行った。その結果を後記表1に示す。疎水性シリカ微粉末(R972)のみを外添したトナー組成物8の場合には、環境の変化による帯電量の変動が大きく、帯電量分布も広がった。そのため、環境の変化による画像濃度の変動が大きく、地汚れ、クラウドが発生した。また、無機微粉末cは炭素数8のアルキル基を有する化合物で表面処理を施したシリカよりなるが、このシリカを用いたトナー組成物6および7の場合にも環境の変化による帯電量の変動が大きかった。

30 【0025】比較例2

キャリアC

キャリアAの製造において、DMAEM重合体を用いたブロック共重合体のみを用いて被膜層形成用塗布液を調製し、以下同様に作製して樹脂被膜キャリア(キャリアC)を得た。

現像剤の調製

上記のトナー組成物1~6と、キャリアCとを用い、キャリア100重量部に対して、上記各トナー組成物6重量部を添加し、タンブラーシェーカーミキサーで混合して、評価のための現像剤とした。その結果を後記表1および表2に示す。フッ素系樹脂を用いずに作製したキャリアCによる現像剤では、帯電の環境安定性はあったが、繰り返し使用による帯電の低下が大きく、10万枚コピー後には地汚れ、クラウドが発生していた。また、フッ素系化合物でないもので表面処理をした無機微粉末を添加したトナー組成物では、このキャリアCとの組み合わせでも環境の変化による帯電量の変動が大きかった。なお、トナー組成物6、7、8は、多数枚複写時に画像濃度の変動、カブリが著しくひどくなったため、途中で中断した。

【0026】

【表1】

	現像剤			キャリア	混合1分後					
	トナー組成物				高温高湿			低温低湿		
	No.	トナー	無機微粉末		帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )	電荷分布	逆極性トナー量 (wt%)	帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )	電荷分布	逆極性トナー量 (wt%)
実施例1	1	A	a	A	-20.7	0.6	0	-22.0	0.6	0
	2	A	b	B	-23.5	0.5	0	-24.5	0.6	0
	3	B	a	B	-19.5	0.5	0	-23.0	0.6	0
	4	B	b	A	-25.0	0.5	0	-27.0	0.6	0
	5	B	a / R972	A	-24.3	0.5	0	-25.3	0.6	0
比較例1	6	A	c	A	-18.0	0.6	0	-26.8	0.7	0
	7	B	c	B	-17.2	0.5	0	-27.5	0.7	0
	8	B	R972	A	-14.3	0.6	12	-30.1	0.8	0
比較例2	1	A	a	C	-24.8	0.6	0	-30.7	0.6	0
	2	A	b	C	-25.0	0.6	0	-31.2	0.7	0
	3	B	a	C	-23.5	0.6	0	-30.9	0.7	0
	4	B	b	C	-25.6	0.7	0	-32.6	0.7	0
	5	B	a / R972	C	-24.3	0.6	0	-33.0	0.7	0
	6	A	c	C	-19.3	0.6	0	-27.0	0.7	0

【0027】

【表2】

	現像剤			キャリア	(10万枚) コピーテスト			
	トナー組成物				テスト初期		テスト後	
	No.	トナー	無機微粉末		荷電量 ( $\mu\text{C/g}$ )	逆極性トナー量 (wt%)	荷電量 ( $\mu\text{C/g}$ )	逆極性トナー量 (wt%)
実施例 1	1	A	a	A	-22.0	0	-20.0	0
	2	A	b	B	-23.4	0	-19.8	0
	3	B	a	B	-21.8	0	-18.9	0
	4	B	b	A	-26.5	0	-25.0	0
	5	B	a / R972	A	-24.0	0	-22.9	0
比較例 1	6	A	c	A	—	—	—	—
	7	B	c	B	—	—	—	—
	8	B	R972	A	—	—	—	—
比較例 2	1	A	a	C	-28.6	0	-15.5	16
	2	A	b	C	-27.0	0	-13.8	20
	3	B	a	C	-26.9	0	-16.2	15
	4	B	b	C	-30.1	0	-13.5	25
	5	B	a / R972	C	-29.6	0	-12.8	23
	6	A	c	C	—	—	—	—

【0028】 実施例2

スチレン-n-ブチルメタクリレート

97重量部

(70/30) 共重合体 ( $M_n$ =約7000、 $M_w$ =約40000)

シアン顔料

4重量部

( $\beta$ 型フタロシアニン: C. I. ピグメント・ブルー-15: 3)

上記混合物を熔融混練した後、微粉砕し、分級して、 $d_{50}=7\mu\text{m}$ のシアントナー粒子を得た。このシアントナー粒子100重量部に対して、実施例1で使用した添加剤：無機微粉末b 0.7重量部を、高速混合機によって

混合して、シアン組成物を得た。このシアントナー粒子は良好な流動性を示した。キャリアA100重量部に対して、上記シアントナー組成物6重量部を混合し、現像剤を得た。この現像剤を用い、複写機 (A-Color



13

630、富士ゼロックス社製)によってコピーテストを行ったところ、高温高湿(30℃、85%RH)から低温低湿(10℃、15%RH)までの条件で、背景部に汚れもなく、初期から高濃度で良質な画像が得られた。更に、10000枚の連続複写を行ったところ、画質の変化は殆ど認められなかった。

#### 【0029】実施例3および4

実施例2のシアン顔料4重量部を、マゼンタ顔料(ブリリアントカーミン6BC:C.I.ピグメント・レッド57)4重量部、およびイエロー顔料(ジスアゾイエロー:C.I.ピグメント・イエロー12)4重量部に置換し、同様の方法で平均粒径7μmのマゼンタトナー粒子およびイエロートナー粒子を得た。得られたマゼンタトナー粒子およびイエロートナー粒子100重量部に、それぞれ実施例1で使用した添加剤:無機微粉末b1.0重量部を加え、高速混合機によって混合して、マゼンタトナー組成物およびイエロートナー組成物を得た。こ

14

れらのトナー組成物は、良好な流動性を示した。実施例2と同様にして現像剤を作製し、同様にコピーテストを行ったところ、高温高湿から低温低湿までの条件で、背景部の汚れもなく、高濃度で良質な画像が得られた。更に10000枚の連続複写を行ったところ、画質の変化は殆ど認められなかった。

#### 【0030】

【発明の効果】本発明の電子写真現像剤は、上記のようにパーフルオロアルキル基を含有するケイ素化合物により表面処理した無機微粉末を添加したトナー粒子と、キャリアとして、表面にフッ素系樹脂を含有する樹脂被膜キャリアを組合せて使用するものであるため、トナー粒子の帯電性が改善され、特に環境安定性が改善され、高温高湿から低温低湿までの環境下で、帯電量の変化が小さく、かつ、長時間連続的に使用しても、高い帯電量を維持し、逆極性トナーの発生が少なく、カブリのない安定した画質のコピー画像を得ることができる。